

N° D'ORDRE

146

78

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE DIPLOME DE DOCTEUR DU TROISIÈME CYCLE
DE CHIMIE GÉNÉRALE

PAR

Marie-Annie MICHOU-SAUCET

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES ÉQUILIBRES ÉLECTROCHIMIQUES
EN PHASE HÉTÉROGÈNE

Soutenue le 20 Avril 1963 devant la Commission d'Examen.

MM. Ch. EYRAUD *Président*

J. DREUX }
S. TEICHNER ... } *Membres*
Y. TRAMBOUZE.. } *du Jury*

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1963



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554216_0030

N° D'ORDRE

146 78

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR
LE DIPLOME DE DOCTEUR DU TROISIÈME CYCLE
DE CHIMIE GÉNÉRALE

PAR

Marie-Annie MICHOU-SAUCET

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES ÉQUILIBRES ÉLECTROCHIMIQUES
EN PHASE HÉTÉROGÈNE

Soutenue le 20 Avril 1963 devant la Commission d'Examen.

MM. Ch. EYRAUD *Président*

J. DREUX }
S. TEICHNER ... } *Membres*
Y. TRAMBOUZE.. } *du Jury*

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1963



Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON,
DOUIN,
MOUSSA,
GAUTHIER.

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN,	SOLLAUD,	JAFFARD,
de LARAMBERGUE,	MENTZER,	DOUIN,
DOEUVRE,	MOUSSA,	EYRAUD Henri.

Doyen

M. BRACONNIER Jean.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie,
DEJARDIN	Physique Générale,
COURTY	Chimie-Physique,
PRETTRE	Chimie Industrielle,
KUHNER	Microbiologie et Mycologie,
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée,
PARIS	Chimie minérale,
AUMERAS	Chimie,
COLONGE	Chimie organique,
FLANDRIN	Géologie appliquée,
JANIN	Physique expérimentale,
BERNARD	Physique industrielle,
DUFAY Jean	Astronomie,
NIGON	Zoologie expérimentale,
GAUTHIER Henri	Géologie générale,
VIRET	Géologie générale,
WAUTIER	Zoologie,
CHOPIN	Chimie biologique,
CUEILLERON	Chimie,
BRACONNIER	Méthodes mathématiques de la physique,
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée,
SARAZIN	Physique nucléaire,
PERES	Physiologie,
MESNARD	Electronique,
GRANDMONTAGNE	Physique,
BOIDIN	Botanique,
BOUTILLIER	Minéralogie,
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire,
DREUX	Chimie organique,
TEICHNER	Chimie industrielle,
PAVANS de CECCATTY	Zoologie,
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère,
MERLIN	Chimie analytique,

Professeurs sans chaire

MM. GAUME	Physique,
PHILBERT	Physique nucléaire,
COHEN-ADAD	Chimie,
DEPRAZ	Physique nucléaire,
FERON	Mathématiques,
LAFORGUE	Physique,
DAVID Louis	Géologie générale,
GAUTHIER Jean	Chimie,
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.,
UZAN	Physique S.P.C.N.,
CHENEVOY	Géologie appliquée.

Maître de Conférences

Melle MAITROT	Physique,
MM. CHANEL	Psychophysiologie,
ASCH	Physique,
GINET	Zoologie,
MAURY	Mathématiques,
MICHEL	Minéralogie,
Mme ERICSON	Physique Générale,
GEVIN	Géologie générale,
PONASSE	Mathématiques,
MARTEL	Mécanique,
CHERY	Physique,
LEFEBVRE	Mathématiques,
d'INCAN	Physique,
PERNET	Mathématiques,
Melle GAUTHERON	Chimie biologique,
BERGEON	Physique C.S.U.
MATHIEU	Mécanique des fluides (Ecole Centrale)
LUBET	Physiologie,
OUCET	Biologie végétale,
ERBEIA	Physique,
DESCOTES	Chimie organique,
PICARD	Mathématiques.

Maître de Conférence adjoint

M. PIERRON	Chimie.
------------	---------

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX.

Secrétaire Principal

M. BURNET.

I N T R O D U C T I O N

Les premières recherches fondamentales concernant l'adsorption de solutions aqueuses d'électrolytes sur l'alumine ont été entreprises principalement dans le cadre de la chromatographie d'ions minéraux. L'alumine en cause est chargée d'ions alcalins comme impureté principale.

SCHWAB et JOCKERS ⁽¹⁾, JACOB et TOMPKINS ⁽²⁾, montrent la nécessité de la présence d'ions sodium sur l'alumine, pour que se manifeste une adsorption d'autres cations. Ils lient ainsi directement l'adsorption à une capacité d'échange de l'adsorbant selon une réaction du type :



Cette précipitation de l'ion métallique par l'ion sodium va à l'encontre des déductions de SIEWERT et JUNGnickel ⁽³⁾. Ces derniers pensent que les carbonates alcalins contenus dans l'alumine déplacent le cation sous forme de carbonate sans qu'il subsiste de liaison chimique avec les atomes aluminium.

Par contre, d'autres auteurs, ultérieurement invoquent à nouveau la "formation" de liaisons superficielles, ^{(8) (9)}.

A la suite d'une série de travaux traitant de la fixation de cations sur des aluminas γ purs ^{(5) (6) (7) (32)}, FRICKE et NEUGEBAUER ⁽⁴⁾ constatent qu'une alumine "très active" (à grande surface) peut fixer plus de cations qu'un "oxyde de BROCKMANN" (alumine à forte teneur en sodium). Ils montrent ainsi que la présence d'impuretés telles que NaHCO_3 ou Na^+ ne sont pas nécessaires pour que se manifeste une adsorption d'ions métalliques. Par ailleurs, l'adsorption sur les aluminas purs est considérée comme la somme de deux phénomènes, l'un lié à une adsorption chimique, l'autre à une adsorption physique de cations et d'anions en quantités équivalentes ⁽⁴⁾.

En 1953, FRICKE, NEUGEBAUER et SCHAFER ⁽¹⁰⁾ expérimentant sur une alumine γ pure, précisent la réaction chimique avec le chlorure cuivrique.

Ils obtiennent un sel basique $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ et déterminent la "basicité superficielle" de l'oxyde d'après la quantité de sel précipité par les ions OH^- . Les oxhydroyles sont fournis instantanément par

le solide en un premier temps, puis lentement en raison de la réhydratation de l'oxyde en un second temps. Les auteurs font état d'une dissolution simultanée d'ions aluminium en quantités moitié de celles des ions cuivre précipités. En outre, ils constatent une "adsorption physique" (quantités équivalentes de Cu^{2+} et Cl^- adsorbées) et ils établissent une relation entre celle-ci et la surface spécifique de l'oxyde.

FRICKE, NEUGEBAUER et SCHÄFER ⁽¹¹⁾ se référant à cette publication, étendent les premiers résultats obtenus avec l'alumine γ à d'autres alumines de préparations et de structure différentes. Considérant le rôle important joué par ces solides en tant que catalyseurs, ils pensaient pouvoir relier "la basicité superficielle" à l'activité catalytique de ceux-ci.

Dès cette époque, les recherches commencent à s'orienter dans le sens des propriétés chimiques "acides" de masses de contact constituées d'alumine ou de gels mixtes silice-alumine.

Très tôt GAYER ⁽²⁵⁾ observe, lors de la polymérisation du propylène, la similitude entre des gels mixtes et des catalyseurs acides tels que le chlorure d'aluminium. L'étude des propriétés acides de ces catalyseurs est éclairée par la relation étroite constatée entre leur acidité superficielle et leur activité catalytique.

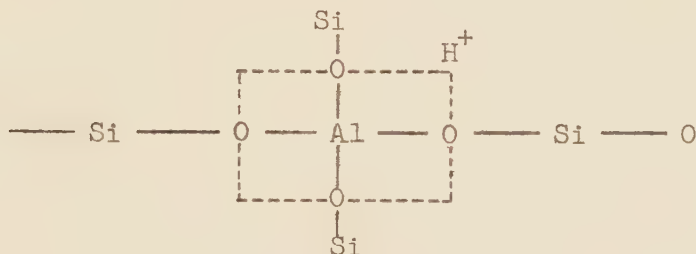
De nombreux travaux sur les gels mixtes silice-alumine montrent qu'à une plus grande acidité correspond une activité catalytique plus importante ^{(21) (22) (26) (37)}.

Dans le cas des alumines pures, on constate des phénomènes identiques. L'activité d'une alumine produite à partir de l'isopropyl-aluminium est étudiée lors de la polymérisation d'éthylène à 260°C ⁽³¹⁾. Lorsque le prétraitement thermique de cette alumine croît de 370 à 550°C , l'activité catalytique du solide augmente. Le traitement thermique provoque un départ d'eau qui croît linéairement avec la température entre 25 et 800°C . Au cours de l'évacuation progressive de cette eau, l'alumine manifeste un caractère de plus en plus acide.

L'empoisonnement des centres acides par les bases organiques (pyridine, quinoléine) ⁽²²⁾ et les ions alcalins ^{(21) (26) (31 bis)} ou bien l'exaltation des sites par chauffage, échange, provoquent respectivement,

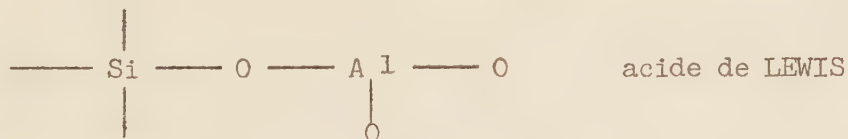
soit une diminution, soit un accroissement d'activité catalytique.

En ce qui concerne les gels mixtes silice-alumine, un certain nombre de théories sur la constitution des centres actifs acides ont été proposées. Les centres acides sont créés par un déficit électronique local⁽²¹⁾. Les gels mixtes silice-alumine doivent donc être envisagés comme des acides alumino-siliciques du type BRONSTED. L'activité catalytique de ces solides est due à un ion H^+ associé aux quatre atomes d'oxygène entourant l'ion aluminium.



TAMELE considère "une acidité structurale" due à l'apparition de charges négatives locales lors de la substitution d'un atome trivalent à un atome tétravalent dans le réseau de silice⁽³⁰⁾. Le centre aluminium n'équilibre électriquement la région superficielle qu'à l'aide de la contribution d'un proton, d'où apparition d'acidité protonique.

Mais comme OBLAD⁽²⁹⁾, cet auteur pense que le gel déshydraté à haute température perd ses protons, et le réarrangement structural est tel que les ions aluminium situés en surface, susceptibles d'acquérir une paire d'électrons, manifestent une acidité de LEWIS à l'approche d'une base : il parle "d'acidité potentielle" dans ce cas :



DE MOURGUES et TRAMBOUZE^{(16) (17) (18)} réconcilient ces deux points de vue "d'acidité structurale" et "d'acidité potentielle" en mettant en évidence une acidité protonique développée en milieu aqueux, puis en étudiant sa stabilité thermique et sa transformation à haute température en acidité de LEWIS. L'acidité protonique est dosée potentiométriquement.

triement par une base (acétate d'ammonium) suivant la méthode préconisée par MAEHL⁽²³⁾ et ultérieurement améliorée par PLANCK⁽²⁶⁾, DE MOURGUES et TRAMBOUZE⁽¹⁶⁾ (18). L'acidité de LEWIS est mesurée par neutralisation au moyen d'une base de LEWIS (dioxane ou acétate d'éthyle)⁽²⁴⁾.

La notion des différentes acidités manifestées simultanément sur une même surface est importante puisqu'elle est reprise dans le cas des alumines pures. Après TRAMBOUZE⁽¹⁹⁾ et BAILEY⁽²⁰⁾, KOBERSTEIN⁽³⁹⁾ dose l'acidité protonique et l'acidité de LEWIS d'alumines pures par les méthodes citées ci-dessus.

LENOIR⁽¹³⁾ (38) utilisant des alumines pures cherche à caractériser leur acidité de LEWIS par chimisorption de vapeur d'eau à température élevée (500° C) et basse pression (1 mm Hg). Chaque mole d'eau chimisorbée (énergie de réaction comprise entre 50 et 25 kilocalories par mole⁽¹⁵⁾ (40)) manifeste à température ordinaire après solvation une acidité protonique équivalente. Celle-ci est rendue responsable des propriétés corrosives de ces alumines en atmosphère humide vis à vis d'un métal déposé par évaporation (cuivre, nickel)⁽¹³⁾.

Nous avons mis en oeuvre une alumine θ étudiée par LENOIR⁽¹³⁾. nous nous sommes attaché à préciser le comportement du solide en présence de solutions aqueuses de certains sels métalliques de cuivre ou de nickel. Nous avons précisé la capacité d'échange anionique et cationique. FISCHER et KULLING⁽²⁷⁾, UMLAND⁽²⁸⁾ avaient également soumis des alumines γ à l'action de solutions aqueuses d'électrolytes. Ils avaient observé des dissolutions d'ions aluminium lors d'une "sorption cationique" pour des concentrations élevées des ions en solution. Nous avons évité cet écueil par l'emploi d'une alumine stable, difficilement soluble et de solutions relativement peu acides.

Nous définirons les conditions où la double fixation a lieu et celles dans lesquelles le solide semble jouer le rôle d'échangeur cationique ou d'échangeur anionique. Nous examinerons la "capacité" (saturation) de l'alumine employée. Nous comparerons la limite de fixation cationique, avec d'une part l'acidité superficielle développée lors de la corrosion du cuivre en présence de vapeur d'eau⁽¹³⁾, d'autre part la quantité d'eau chimisorbée à haute température⁽¹⁵⁾. Nous tenterons d'expliquer le phénomène d'apparition de centres acides nouveaux par déshydrata-

tion préalable de l'alumine à une température supérieure à 500° C.

Dans un premier chapitre, nous exposons la technique générale employée pour l'étude de l'adsorption des sels métalliques et les méthodes analytiques utilisées pour le dosage des composés chimiques superficiels formés. Dans un second chapitre, sont réunis les résultats quantitatifs obtenus en fonction de la nature des différents sels utilisés et de leur concentration à l'équilibre.

Ce présent travail a été effectué au Laboratoire de Génie Chimique de la Faculté des Sciences de LYON sous la direction de Monsieur le Professeur Ch. EYRAUD, Chef du Département de Mécanique à l'Institut National des Sciences Appliquées de LYON. Nous lui exprimons notre reconnaissance pour l'aide qu'il nous a apportée au cours de nos recherches en nous faisant bénéficier de ses conseils et de toutes les techniques de son laboratoire.

Nous tenons à souligner la part qui revient à Monsieur PIERRON, Maître de Conférences adjoint. Sa compétence dans le domaine de l'analyse minérale nous a permis de préciser des réactions superficielles ménagées qui mettent en oeuvre des quantités très faibles de réactifs.

Que Messieurs les Professeurs Ch. EYRAUD, S. TEICHNER, J. DREUX et Y. TRAMBOUZE trouvent ici l'expression de notre gratitude pour avoir bien voulu accepter d'être les membres de notre jury.

Nous remercions Madame LENOIR, chargée de recherches au Centre National de la Recherche Scientifique qui nous a guidé tout au long de notre travail, ainsi que Monsieur GERY, Assistant à l'Institut National des Sciences Appliquées de LYON pour sa collaboration permanente.

CHAPITRE I

METHODES EXPERIMENTALES

I REACTIF SOLIDE

L'alumine mise en oeuvre est très pure, de structure θ ⁽¹⁴⁾. Elle provient de la Société DEGUSSA et a été préparée par hydrolyse du chlorure d'aluminium dans la flamme d'un chalumeau⁽¹²⁾.

Les particules d'alumine, de forme sphérique, sans porosité interne, de diamètre moyen égal à 200 Å, ont une surface spécifique de 50 m²/g déterminée par la méthode B.E.T. (adsorption d'azote)⁽¹³⁾.

La chaleur isostérique d'adsorption d'eau dans un intervalle de température de 534° C à 723° C a été déterminée. L'énergie de fixation de la vapeur d'eau suit une loi exponentielle en fonction du taux de recouvrement de la surface⁽¹⁵⁾.

II PROTOCOLE D'ADSORPTION

2 g d'alumine sont mis en suspension dans 50 ml de solution de sels métalliques, directement dans le récipient de centrifugation.

On agite à température ambiante sur machine KAHN. Quand les concentrations des ions en solution ne varient plus, on effectue la séparation des deux phases, l'une solide (l'alumine adsorbante), l'autre liquide (la solution d'électrolyte), par centrifugation à la vitesse de 4500 tours par minute.

Toute cause d'erreur qui résulterait d'un transvasement d'un récipient réactionnel à un récipient de décantation est ainsi évitée (pertes de solide ou de liquide). Par contre, la centrifugation des réactifs en présence ne permet pas un contrôle de température suffisamment précis en vue d'une détermination exacte des constantes d'équilibre.

Dans les cas des solutions de sels métalliques à faible concentration ou à pH élevé, la sédimentation des particules est difficile.

La manipulation des solutions centrifugées exige donc beaucoup de soin. Il faut prélever la solution sans remettre partiellement en suspension le culot centrifugé. Le liquide surnageant est prélevé à l'aide d'une pipette.

III DETERMINATION DES CATIONS

Nous avons éliminé la méthode de dosage qui consiste à faire la différence entre concentration initiale et concentration finale des solutions. L'erreur sur la différence est de l'ordre de grandeur, dans certains cas, de celui des quantités fixées. Nous avons préféré opérer par méthode différentielle sur le culot de centrifugation.

L'alumine rassemblée au fond du récipient par centrifugation, et séparée de la solution surnageante, est pesée de manière précise (au dixième de milligramme près) avec le vase préalablement taré qui la contient. Nous en déduisons un poids P qui est la somme des poids de l'alumine et du liquide interstitiel. Ces deux valeurs sont du même ordre de grandeur.

Le culot de centrifugation est remis en suspension dans 50 ml d'acide sulfurique 0,2 N. Sous l'influence de cet acide fort, le complexe chimique superficiel qui s'était formé, est détruit.

Par dosage, nous déterminons la quantité totale X_1 d'ions métalliques contenus dans la solution acide L_1 . Pour connaître la quantité d'ions fixés sur l'adsorbant, il suffit de défalquer de X_1 , la quantité d'ions métalliques provenant du liquide interstitiel.

On prélève $[P - 2]$ g. de la solution surnageante et on dilue dans 50 ml d'acide sulfurique 0,2 N.

On dose sur cette seconde liqueur L_2 , la teneur X_2 d'ions métalliques.

La différence $X_1 - X_2$ correspond à la quantité d'ions fixés. Nous négligeons, dans la pesée P , le poids d'ions métalliques fixés, quelque soit la solution de sels employés. Ceci n'implique dans les conditions les plus défavorables qu'une erreur relative de 0,7 % sur le poids de liquide interstitiel.

IV ANALYSE CHIMIQUE DES SOLUTIONS DE SELS METALLIQUES APRES REACTION

a) Dosage du cuivre et du nickel

Principe

La formation d'un chélate entre les solutions des différents sels mis en oeuvre et l'acide éthylène diamine tétracétique (E.D.T.A.) constitue un dosage volumétrique précis, si l'on respecte un certain nombre de conditions, particulièrement en ce qui concerne le pH⁽³³⁾. En effet, l'E.D.T.A. est un acide et dans les réactions en cause les protons sont compétitifs des ions métalliques, d'où nécessité de contrôler le pH au début et en cours de titrage.

Le dosage consiste à former un complexe métal-indicateur et à déplacer le métal de ce complexe par l'E.D.T.A. Il en résulte un complexe métal-acide E D T A plus stable que le précédent.

La réaction de chélation a lieu de manière quantitative avec libération de deux protons pour un ion Cu^{2+} ou Ni^{2+} .

La réaction entre le complexe métal-indicateur et l'E.D.T.A. est suffisamment rapide pour permettre la détermination du point d'équivalence avec précision.

Indicateur

L'indicateur employé est une solution solide de murexide (pourprate d'ammonium : $\text{C}_8 \text{H}_4 \text{O}_6 \text{N}_5 \text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) dans le chlorure de sodium à la concentration de 2 % en poids. L'indicateur est broyé en une poudre fine et gardé dans un récipient hermétique.

Le déplacement du métal par l'E.D.T.A. est marqué par un changement de couleur du jaune au violet assez net pour être observé à l'oeil.

Réactifs

En principe, on utilise une solution titrée d'E.D.T.A. environ 0,01 molaire.

On détermine le titre de l'E.D.T.A. par une solution étalon de chlorure de zinc en utilisant la dithizone comme indicateur coloré :



Le cation Zn^{2+} forme rapidement et quantitativement à froid un chélate. En milieu tamponné 4,6 (CH_3COOH 1,02 M et $CH_3COO Na$ 0,98 M) et en présence d'alcool le réactif vire du jaune au rose.

La solution de chlorure de zinc est obtenue en dissolvant du zinc pur dans l'acide chlorhydrique concentré (10 à 12 N). Le poids de zinc utilisé donne la molarité de la solution.

Des solutions normales d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium permettent d'amener les solutions dans des domaines de pH convenables à l'obtention d'un point d'équivalence précis correspondant à un changement net de couleur.

Conditions expérimentales dans le cas du cuivre

La solution à doser ne doit pas contenir plus de 20 mg de cuivre pour 100 ml de solution. Les solutions acides sont neutralisées par l'ammoniaque jusqu'à redissolution complète de l'hydroxyde de cuivre temporairement formé ; le pH de la solution est alors voisin de 10.

Pour les solutions faiblement acides, il convient d'ajouter le chlorure d'ammonium avant l'ammoniaque afin d'éviter intermédiairement des pH trop élevés.

Une trop forte concentration en ammoniaque est un obstacle au déplacement par la murexide, du cuivre qui se trouve sous forme d'un complexe cuivre-tétramine. Cet excès de base est décelé par apparition d'une coloration verte, lorsque la murexide est ajoutée à la solution ammoniacale.

A un ml d'E.D.T.A. 0,01 M correspond $636 \cdot 10^{-6}$ g de cuivre.

Conditions expérimentales dans le cas du nickel

On neutralise les solutions acides, qui ne doivent pas contenir plus de 15 mg de nickel pour 100 ml de solution.

Comme dans le cas du cuivre, on ne doit pas se trouver en milieu trop alcalin en début de titrage. Le pH doit être voisin de 10.

A 1 ml d'E.D.T.A. 0,01 M correspond $587 \cdot 10^{-6}$ g de nickel

Intérêt de la méthode de dosage

La présence des ions Al^{3+} dissous par l'acide sulfurique lors de la remise en suspension de l'alumine ne gêne pas, puisqu'à ce pH de titrage, la faible quantité d'ions aluminium n'est plus sous forme de Al^{3+}

mais sous forme d'ions aluminates $\left[\text{Al}(\text{OH})_4 \right]^-$ (34). Or, l'aluminium ne peut former un complexe avec l'E.D.T.A. quand il se trouve à l'état d'ions aluminates très stables.

La précision du dosage est de 1 à 2 %.

b) Dosage de l'aluminium

Les ions aluminium éventuellement présents dans les solutions sont dosés dans des liqueurs préalablement purifiées des ions métalliques étrangers. Le cuivre par exemple est précipité par H_2S en milieu acide. La formation d'un chélate entre les solutions contenant des ions Al^{3+} et l'E.D.T.A. est la méthode de dosage utilisée.

Conditions opératoires

Le pH doit être compris entre 4 et 5.

Les concentrations des solutions E.D.T.A. sont comprises entre 0,01 M et 0,001 M.

La réaction de chélation engage une mole d'E.D.T.A. par mole d' $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Pratique du dosage

Nous ajoutons à un volume connu de solution d'hydroxyde d'aluminium un excès d'E.D.T.A. L'addition d'une solution tampon ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$) impose un pH de 4,6. La réaction de chélation est activée par ébullition de l'ensemble pendant cinq minutes.

Le dosage se termine par titrage en retour de l'excès d'E.D.T.A. par des solutions de chlorure de zinc puisque Zn^{2+} forme à froid un chélate avec l'excès d'E.D.T.A.

L'indicateur de fin de réaction est celui utilisé lors des dosages d'E.D.T.A. par une solution étalon de chlorure de zinc, c'est-à-dire une solution alcoolique de diphényl thiocarbazone.

La précision du dosage est de 1 à 2 %.

V DETERMINATION DES ANIONS

ANION SULFATE

La méthode générale d'échange entre solution et alumine, de séparation et de détermination utilisée pour les cations a été également

adopté pour cet anion.

L'anion sulfate fixé sur l'alumine est déplacé au moyen d'une solution de soude 0,2 N.

Nous dosons les sulfates sous forme de sel de baryum par la méthode pondérale classique. Nous avons opéré sur des solutions conduisant à une masse totale en sulfate de baryum suffisante : 300 à 400 mg. Pour ces valeurs, la précision du dosage est maximum car on évite toute perte notable par redissolution au cours des lavages.

Pour les faibles concentrations initiales en sulfate, il a été nécessaire afin de respecter la condition précédente, de réaliser plusieurs essais identiques, de réunir toutes les eaux de lavage et d'opérer le dosage pondéral sur cette unique solution.

CHAPITRE I I

I REACTION DE L'ALUMINE ET DES SOLUTIONS D'ACETATE DE CUIVRE

1- PRODUIT DE DEPART

Les solutions aqueuses d'acétate de cuivre sont préparées par dissolution du sel monohydraté $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans l'eau permutée. L'eau est traitée préalablement par barbotage d'azote afin d'éviter toute carbonatation éventuelle.

La molarité des solutions employées varie entre 0,005 M et 0,3 M. Nous sommes limités du côté des concentrations élevées par la solubilité du sel dans l'eau qui est de 72 g/l à 20° C.

La dissolution se fait à froid. Tout échauffement susceptible de produire des hydrolyses ou des précipitations de sels basiques ⁽³⁵⁾ est prohibé.

La densité des solutions varie de 0,99791 à 1,02632 dans le domaine des concentrations utilisées ⁽³⁵⁾. L'étude de l'état ionique de ces solutions, par des méthodes conductimétriques, indique d'après DOUCET et COGNIAC ⁽³⁶⁾, l'existence d'ions cuivriques surtout aux faibles concentrations. Selon ces auteurs, l'équilibre des molécules non dissociées avec $\text{Cu CH}_3\text{COO}^+$ et CH_3COO^- correspond à celui d'un sel moyennement fort ($K_1 = 0,103$ à 0° C). Par contre, la dissociation de $\text{Cu CH}_3\text{COO}^+$ en CH_3COO^- et Cu^{2+} est faible ($K_2 = 0,003$). L'ion Cu^{2+} est hydrolysé à son tour pour donner CuOH^+ ($K_3 = 10^{-8}$) ⁽⁴⁵⁾.

Les valeurs du pH mesuré (pH mètre TACUSSEL) pour le domaine des concentrations utilisées sont comprises entre 5 et 6. Après réaction avec l'alumine, l'augmentation de la concentration en ions H^+ empêche toute précipitation éventuelle de sels basiques.

2- ISOTHERME D'ADSORPTION

L'équilibre d'adsorption entre de telles solutions et l'alumine Θ est rapidement atteint. La quantité de cuivre fixé est constante après un temps d'agitation de quinze minutes.

La courbe 1 -figure 1 représente l'isotherme d'adsorption pour le cation cuivre. En ordonnée sont portées les quantités de cuivre fixé

par gramme d'alumine et en abscisse, la molarité des solutions d'acétate de cuivre à l'équilibre.

L'absence de méthodes analytiques suffisamment précises, en ce qui concerne le dosage de faibles quantités d'anions acétate susceptibles de se fixer, ne permet pas d'émettre une hypothèse sur la réactivité de cet anion vis à vis de l'alumine. En effet, des déterminations de teneur en carbone sur le produit traité ont été tentées à l'aide de la microanalyse organique. Sur 1 g d'alumine Θ préalablement mis en suspension dans une solution 0,1 M d'acétate de cuivre, on obtient une composition de 0,8 % de carbone, résultat entaché d'une erreur de 50 %. Or, la teneur en carbone correspondant au liquide interstitiel serait de 0,5 % par rapport à l'alumine si la réaction anionique n'avait pas lieu, et de 0,44 % si deux anions acétate se fixaient. Ces teneurs en carbone sont déduites de la concentration molaire de la solution d'acétate de cuivre à l'équilibre. L'excès de carbone 0,3 à 0,4 % peut être aussi bien attribué à une fixation d'anions qu'à une erreur systématique due à la méthode de dosage.

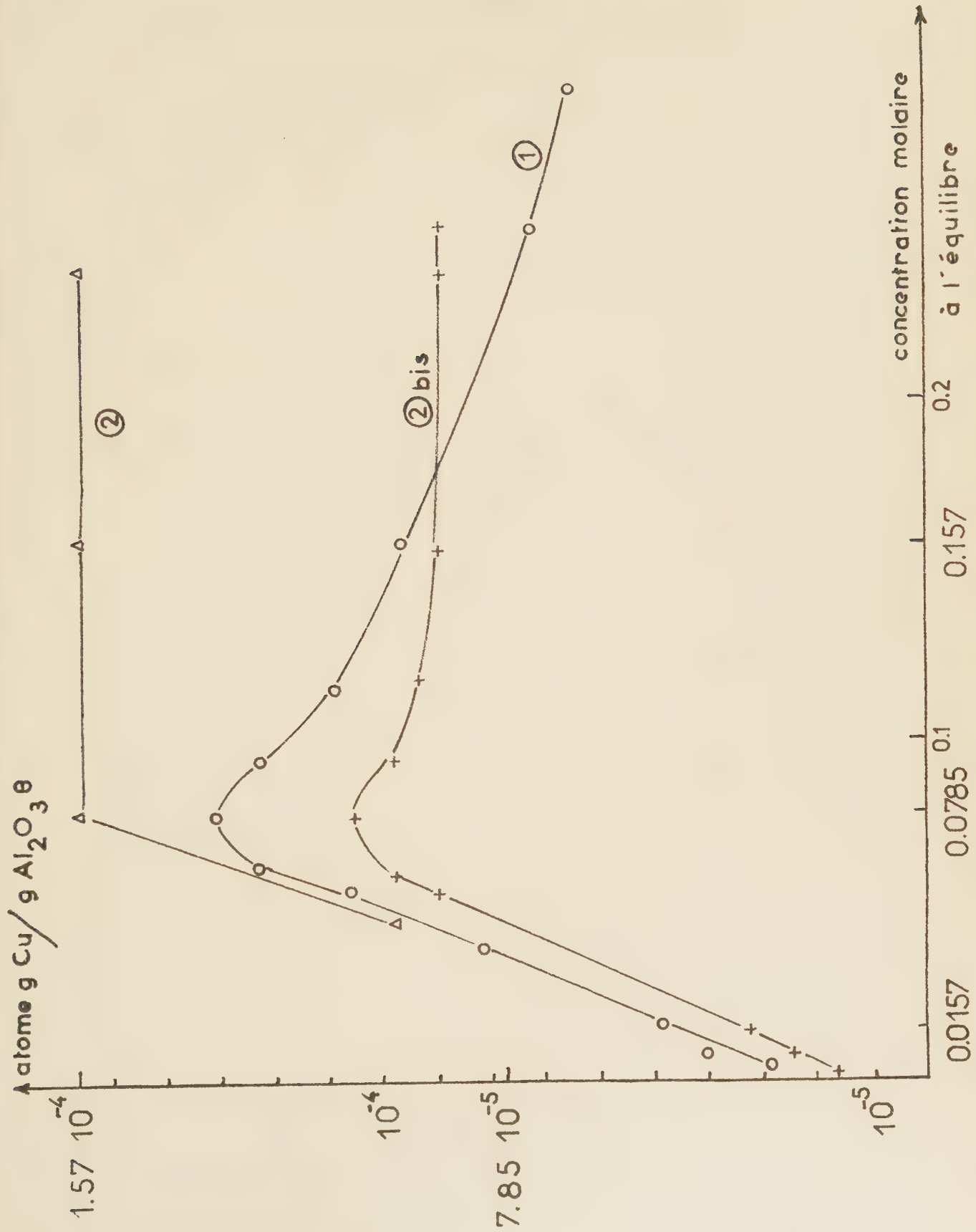
Le rôle joué par l'évolution du pH des solutions d'acétate de cuivre au cours de l'adsorption nous a amené à mesurer l'adsorption du cation par une méthode potentiométrique. Nous avons entrepris la mesure de l'acidité protonique de l'alumine Θ par la méthode de MAEHL ⁽²³⁾ et DE MOURGUES ⁽¹⁶⁾.

3- MESURE DE L'ACIDITE PROTONIQUE

Après adsorption par l'alumine, le pH de la solution surnageante est toujours inférieur à celui de la solution initiale.

Concentration molaire à l'équilibre	p H initial	p H à l'équilibre
0,0078	5,86	5,20
0,0157	5,8	5,26
0,0785	5,51	5,22

FIGURE 1



Il est possible de faire un bilan quantitatif de l'acidité libre apparue, si nous admettons d'une part, l'hypothèse selon laquelle l'acidité protonique du solide est rendue responsable de la fixation du métal, d'autre part que l'anion ne se fixe pratiquement pas. Dans le cas où CuOH^+ est échangé contre un ion H^+ dissociable⁽¹³⁾, l'examen des équilibres montre qu'à la quantité d'équivalents H^+ libres apparus doit correspondre une quantité moitié d'ions cuivriques fixés.

L'explication qui invoque une acidité provoquée par dissolution éventuelle d'ions Al^{3+} dans les solutions est infirmée par les résultats négatifs des dosages d'aluminium effectués sur des solutions purifiées au préalable de tout ion étranger.

Insistons sur le fait que la méthode proposée pour déterminer l'acidité protonique par variation du pH de la solution du réactif implique l'absence de fixation de l'anion acétate. Les dosages potentiométriques ont été effectués pour deux concentrations différentes.

Mode opératoire

2 g d'alumine Θ sont mis en suspension dans 50 ml d'une solution d'acétate de cuivre. Le tout est agité pendant quinze minutes et centrifugé. Par ailleurs, au moyen d'une quantité d'acétate de cuivre, égale à celle utilisée pour la réaction précédente, on établit la courbe représentant la différence de potentiel entre une électrode de verre et une électrode de calomel en fonction du volume d'acide acétique ajouté progressivement. La différence de potentiel trouvée pour la solution d'acétate de cuivre ayant réagi avec l'alumine indique, grâce à la courbe d'étalonnage la quantité d'acide acétique formé pour 2 g d'alumine.

concentration molaire à l'équilibre	Acidité en équivalent/g Alumine	Cuivre fixé en équivalent/g Alumine
0,0793	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$
0,0396	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$0,785 \cdot 10^{-4}$

L'isotherme d'adsorption présente un maximum pour une concentration en cuivre à l'équilibre, voisine de 0,1 M. Ce maximum correspond à

$1,26 \cdot 10^{-4}$ atome.- g Cu / g Al_2O_3 . La comparaison de ce maximum avec la quantité de cuivre fixé par LENOIR ⁽¹³⁾ $1,63 \cdot 10^{-4}$ atome.- g Cu / g Al_2O_3 caractéristique du nombre d'atomes d'aluminium superficiels accepteurs d'électrons montre que tous les centres d'acidité protonique n'ont pas été neutralisés dans notre essai. L'acidité produite lors de l'échange cationique, ajoutée à l'acidité initiale, serait responsable de cette neutralisation incomplète des sites.

4 - OBTENTION D'UNE SATURATION DE LA SURFACE EN IONS CUIVRIQUES

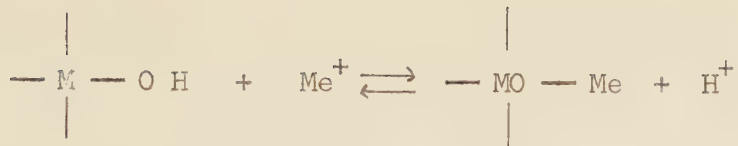
Cette opération s'effectue en deux étapes et les résultats en sont donnés sur la courbe 2 (figure 1).

La solution de réactif, de concentration connue, contenant l'alumine en suspension, est agitée pendant quinze minutes et centrifugée comme précédemment. La courbe 1 (figure 1) donne la quantité de cations fixés. Le culot de centrifugation est ensuite remis en suspension avec la même quantité de solution initiale que dans la première étape. Une centrifugation est effectuée après quinze minutes de mise en contact.

La nouvelle solution surnageante a un pH encore légèrement plus acide que la solution de départ. Parallèlement, nous constatons par dosage une augmentation très nette de la quantité de cuivre fixé sur l'alumine. La quantité totale fixée s'avère indépendante de la concentration initiale de la solution lorsque celle-ci est supérieure à 0,07 M. Elle est de $1,57 \cdot 10^{-4}$ atome.- g de cuivre / g Al_2O_3 .

De nouvelles remises en suspension avec la solution initiale conduisent toujours à cette limite supérieure, qui semble correspondre à la saturation déterminée par LENOIR ⁽¹³⁾ selon un protocole différent.

Nous pouvons en conclure que la quantité d'ions métalliques fixés dépend de la concentration de la solution et en particulier du pH à l'équilibre. Ces faits ont été constatés lors de travaux de AHRLAND, GRENTHE et NORÉN ⁽⁴¹⁾ sur les propriétés d'échange de gels de silice avec des sels métalliques. Ces auteurs font état d'un échange exclusivement cationique pour un pH élevé 6 à 7 suivant le schéma :



En solution plus acide, ces mêmes auteurs ont décelé une tendance à un échange anionique.

Bien que les sites actifs de l'alumine Θ ne puissent être assimilés à ceux d'un gel de silice la diminution de pH se retrouve dans les deux cas lorsqu'on fixe des cations.

5 - ETUDE DE LA STABILITE DU COMPLEXE :

INFLUENCE DU LAVAGE

a - ALUMINE SATUREE D'IONS CUIVRIQUES

Nous avons vu qu'une saturation est obtenue par deux contacts successifs de l'alumine avec des solutions de concentrations supérieures à 0,1 M.

L'alumine ainsi traitée est lavée deux fois avec 50 ml d'eau permutée et exempte de CO_2 . L'expérience consiste à remettre en suspension l'alumine dans l'eau pendant quinze minutes en agitant. Le produit est ensuite centrifugé.

Après deux traitements, nous constatons que 50 à 60 % des sites complexés sont hydrolysés.

b - ALUMINE CUIVREE PAR UNE SEULE MISE EN SUSPENSION

Un lavage à l'eau permutée de chacun des complexes alumine cuivrée préparés à partir de concentrations différentes de la solution initiale entraîne, dans certaines conditions une partie du cuivre chimisorbé (courbe 2 bis - figure 1). Ceci correspond à une dissociation partielle du complexe formé.

Le fait de remettre en suspension dans l'eau l'alumine complexée, équivaut à opérer un contact en présence d'une nouvelle solution aqueuse d'acétate de cuivre puisque la quantité de réactif interstitiel se dilue dans l'eau permutée. La quantité de solution d'acétate de cuivre qui imprègne les 2 g d'alumine étant de l'ordre de 3 g, les concentrations en cuivre de l'eau de lavage varient de

0,00023 M à 0,0157 M suivant la concentration de réactif de départ. En fait, la dissociation partielle du complexe chimisorbé conduit à des concentrations à l'équilibre beaucoup plus grandes.

Lorsque le complexe a été formé à partir de solutions très diluées la quantité dissociée par lavage est sensiblement constante. La concentration en cuivre de l'eau de lavage, vraiment trop faible, ne joue plus apparemment le rôle essentiel. L'effet du pH apparaît alors prédominant sur l'équilibre de chimisorption.

c - ACTION DES SOLUTIONS ACIDES

La remise en suspension de l'alumine Θ ayant chimisorbé du cuivre, dans une solution d'acide sulfurique 0,2 N conduit à la destruction complète du complexe chimique superficiel. Précisons que le traitement de l'alumine par des solutions d'acétate de cuivre n'entraîne aucun départ d'ions aluminium en solution (au maximum 10^{-7} équivalent). Il n'en est plus de même pour une attaque d'acide sulfurique 0,2 N. Dans ce cas $9,2 \cdot 10^{-5}$ ion-g Al^{3+} par gramme d'alumine passe en solution en même temps que le cuivre éventuellement fixé.

II REACTION DE L'ALUMINE AVEC DES SOLUTIONS DE SULFATE DE CUIVRE

1 PRODUIT DE DEPART

Les solutions sont préparées par dissolution d'un sel pentahydraté dans l'eau distillée exempte de CO_2 .

La densité des solutions aqueuses de sulfate de cuivre à 20° C varie de 1,009 à 1,04 dans le domaine des concentrations utilisées, identiques à celles employées dans le cas de l'acétate de cuivre.

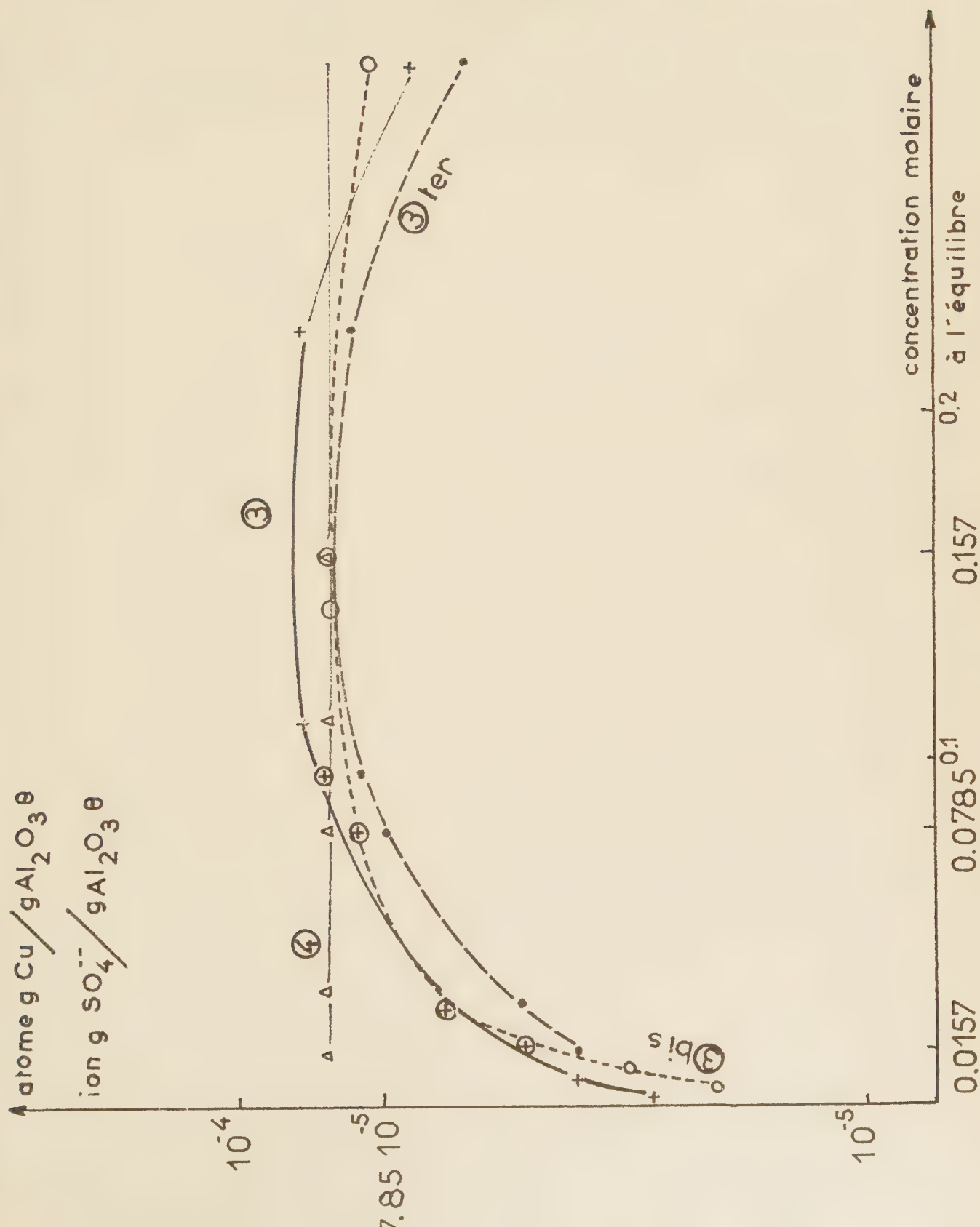
Le pH initial des solutions est plus faible que celui correspondant aux solutions d'acétate de cuivre. Il dépend des concentrations respectives en CuOH^+ et HSO_4^- puisque les solutions de sulfate de cuivre sont faiblement hydrolysées (42) (43).

2 ISOTHERMES D'ADSORPTION

La courbe 3 (figure 2) représente l'adsorption cationique en fonction de la concentration molaire à l'équilibre.

Un temps d'agitation de quinze minutes suffit pour atteindre l'équilibre.

FIGURE 2



Comme l'ont observé d'autres chercheurs (1) (28), nous notons en fin de réaction l'apparition d'une faible alcalinité, quelle que soit la concentration de la solution de sulfate de cuivre.

Concentration molaire à l'équilibre	pH initial	pH à l'équilibre
0,314	4,1	4,5
0,2355	4,3	4,63
0,157	4,41	4,73
0,0785	4,84	4,91

Nous référant à ces mêmes recherches nous avons pensé que parallèlement à la fixation du cuivre, une fixation anionique était susceptible de se produire.

Nous constatons d'après la courbe 4 (figure 2) que la fixation de l'anion est sensiblement équivalente à celle du cation lorsque la concentration de départ est supérieure à 0,0785 M.

Le pH des solutions de CuSO_4 est régi par les deux équilibres ioniques :



Si nous considérons qu'en solutions diluées, le sulfate de cuivre est complètement dissocié, et si nous admettons qu'il y a libération d'un proton pour un cation adsorbé et d'un hydroxyle pour un anion, nous ne pouvons pas déterminer a priori s'il y a fixation de SO_4^{2-} et Cu^{2+} ou de H SO_4^- et CuOH^+ . Des mesures plus précises seraient nécessaires. Il est également essentiel de tenir compte d'une certaine quantité d'ions Cl^- fixés sur l'alumine de départ et provenant, soit de sa fabrication, soit d'une pollution ultérieure.

Par deux agitations successives dans des solutions de sulfate de cuivre identiques, la fixation cationique n'est pas sensiblement modifiée alors que la fixation anionique se trouve accrue. De $8,63 \cdot 10^{-5}$ ion-g SO_4^{2-} /g d'alumine, elle passe à $1,14 \cdot 10^{-4}$ ion SO_4^{2-} .

Nous constatons en général que le fait de placer l'alumine dans une solution de pH plus acide conduit à un accroissement de l'échange anionique tandis que l'échange cationique est diminué.

Des constatations similaires ont été notées au sujet de la fixation des anions lors des dosages de soufre dans le fer. Le soufre est transformé en sulfate, retenu sur alumine, puis dosé ultérieurement⁽⁴⁴⁾. D'après l'auteur, la fixation de sulfate s'effectuerait sous forme de SO_4^{2-} pour des pH voisins de la neutralité et sous forme de HSO_4^- pour des pH plus acides, la quantité de HSO_4^- étant double de celle correspondant à SO_4^{2-} .

L'adsorption des solutions de sulfate de cuivre est intéressante en ce sens qu'elle permet d'entrevoir l'existence sur l'alumine θ de centres positifs et de centres négatifs superficiels susceptibles d'être neutralisés.

3 STABILITE DES COMPLEXES : LAVAGES

L'influence de trois lavages successifs par l'eau permutée est pratiquement négligeable en ce qui concerne la quantité de cations fixés, quelle que soit la concentration initiale des solutions de sulfate de cuivre et la fixation correspondante. Cette faible dissociation est mise en évidence sur les courbes 3 bis et 3 ter (figure 2).

Ceci peut s'expliquer par le pH beaucoup moins acide de l'eau de lavage qui favorise la fixation cationique. De même, l'impossibilité d'atteindre une saturation des sites serait due aux pH plus acides des solutions de sulfate de cuivre comparés à ceux des solutions d'acétate de cuivre.

L'influence de l'acide sulfurique 0,2 N provoque la dissociation totale du complexe superficiel et la dissolution de $9,2 \cdot 10^{-5}$ atome-g aluminium/g alumine.

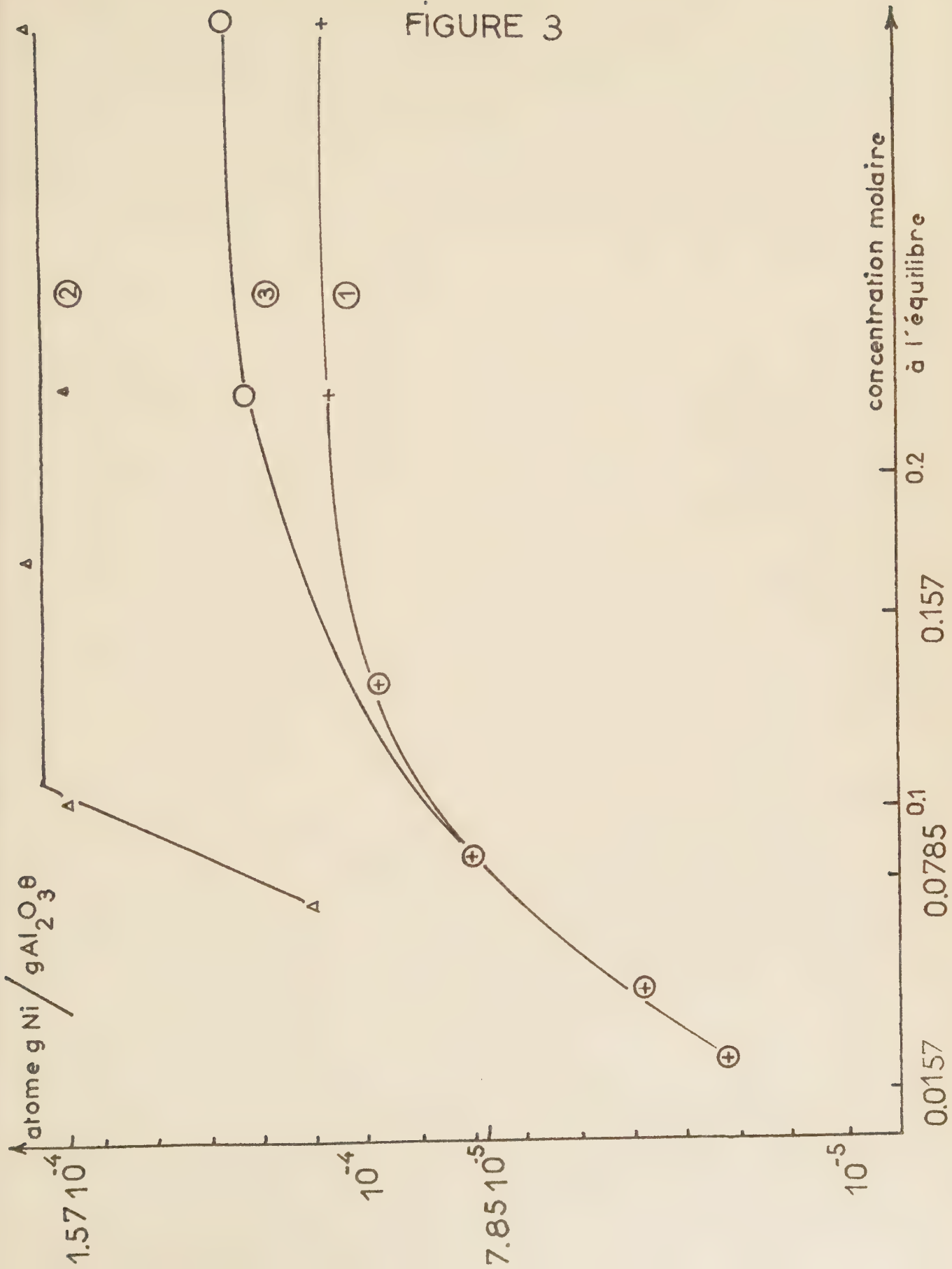
Nous en concluons que l'attaque sulfurique de l'alumine cuivrée conduit aux mêmes résultats quel que soit le protocole de préparation du complexe.

III REACTION DE L'ALUMINE ET DES SOLUTIONS D'ACETATE DE NICKEL

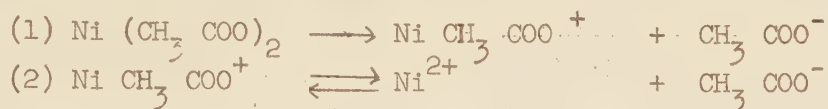
1 Produit de départ

Nous employons le sel monohydraté. Les concentrations initiales

FIGURE 3



variant de 0,3 M à 0,017 M, les pH de ces solutions sont voisins de la neutralité. Les solutions d'acétate de nickel sont fortement hydrolysées aux faibles concentrations. La dissociation de l'acétate de nickel en milieu aqueux se fait en deux étapes (47) :



le second équilibre a pour constante $K_2 = 7,4 \cdot 10^{-2}$ (47)

Ni^{2+} est à son tour hydrolysé en NiOH^+ $K = 10^{-9}$ (45)

2 Isotherme d'adsorption

L'équilibre de fixation est obtenu pour une agitation de quinze minutes. Nous constatons toujours comme dans le cas de l'acétate de cuivre, une acidification de la solution, conséquence du phénomène de chimisorption cationique.

concentration molaire à l'équilibre	pH initial	pH à l'équilibre
0,35 M	7	6,5
0,22 M	7,2	6,45
0,1 M	7,43	6,4
0,025 M	7,8	6,4

Comme pour l'acétate de cuivre, nous admettons que l'anion ne se fixe pas, aux concentrations utilisées. D'autres chercheurs, tels que PLANCK⁽²⁶⁾ lors de l'adsorption d'acétate d'ammonium sur les gels mixtes puis KOBERSTEIN⁽³⁹⁾ en mesurant l'acidité protonique d'alumine γ, ont admis également qu'il n'y avait pas fixation de l'anion acétate.

L'allure de la courbe de fixation du cation nickel (courbe 1 - figure 3) est différente de celle du cation cuivre puisqu'à partir d'une concentration à l'équilibre voisine de 0,2 M nous observons un palier.

Le développement d'acidité, comme dans le cas des solutions d'acétate de cuivre, limite la fixation du cation nickel. Nous constatons que deux agitations successives avec des solutions identiques d'acétate

de nickel favorisent la saturation de tous les centres acides. On obtient alors une équivalence entre les quantités de nickel et celles de cuivre chimisorbé en atomes gramme / g alumine (courbe 2 - figure 3).

3 Stabilité des complexes

Influence du lavage

Nous avons lavé une fois au moyen de 50 ml d'eau permutée, les complexes obtenus à partir d'immersion d'alumine dans les solutions d'acétate de nickel à différentes concentrations.

Nous ne notons aucun départ sensible du nickel fixé sur l'alumine pour les concentrations à l'équilibre variant de 0,017 M à 0,157 M (courbe 3 - figure 3).

Une fixation supplémentaire se produit sur tous les complexes préparés par immersion d'alumine dans des solutions de concentrations supérieures à 0,2 M. Dans ce cas, le liquide interstitiel impose une concentration suffisante aux eaux de lavage permettant des conditions favorables de chimisorption. Le pH des eaux de lavage de l'ordre de 6,2 est aussi un facteur favorable à une nouvelle fixation cationique.

L'influence de l'acide sulfurique 0,2 N est identique à celle observée dans les cas précédemment envisagés.

IV REACTION DE L'ALUMINE AVEC DES SOLUTIONS DE SULFATE DE NICKEL

1 Produit de départ

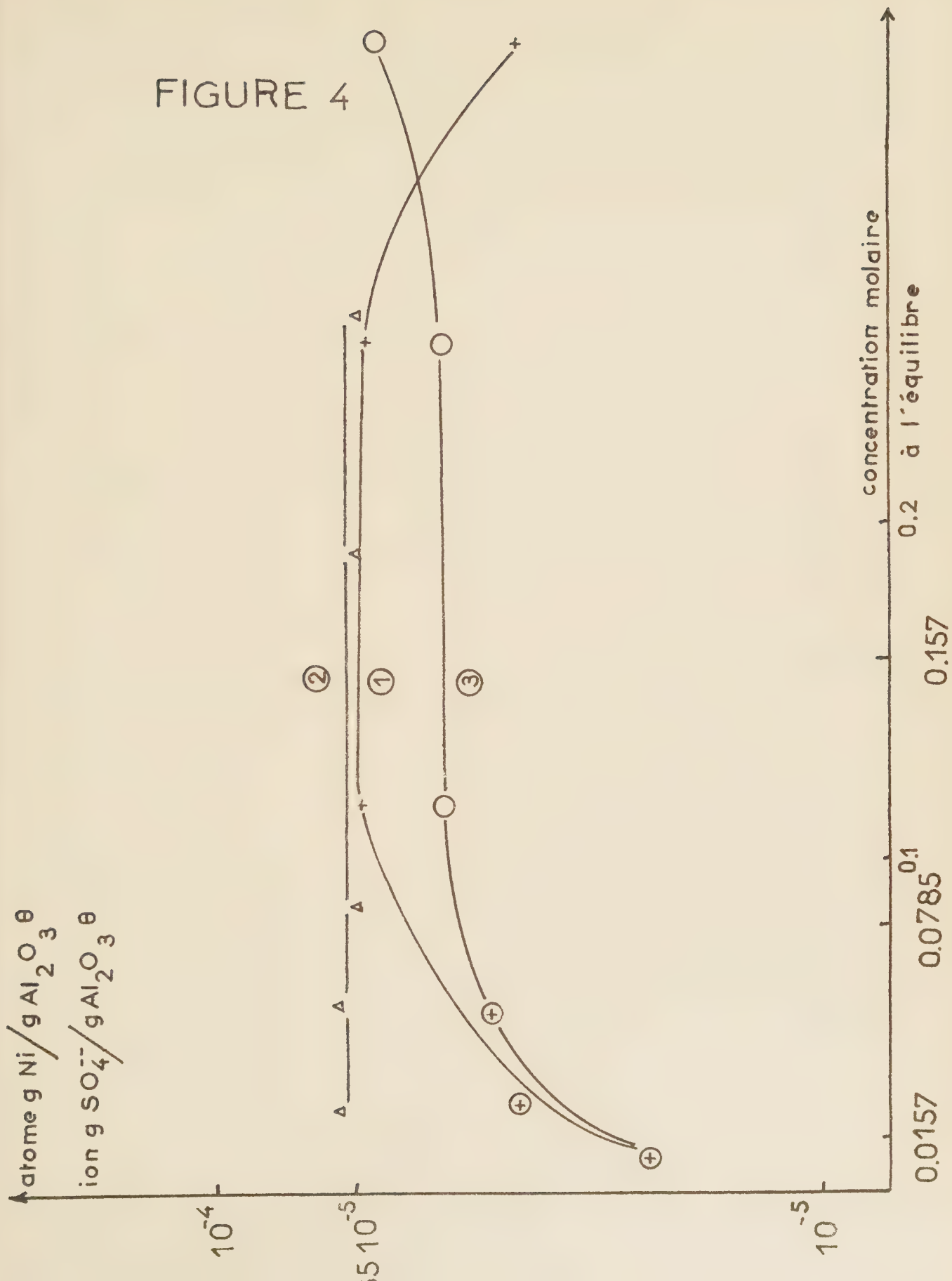
Nous utilisons des solutions obtenues à partir de la dissolution dans l'eau de sulfate pentahydraté. Ces solutions étant faiblement hydrolysées, le domaine de pH pour des concentrations molaires variant de 0,0157 à 0,314 s'étale entre 4,3 et 5,5. Il est sensiblement plus élevé que celui correspondant aux solutions de sulfate de cuivre de même concentration. A partir de mesures de conductivité effectuées sur des solutions de sulfate de cuivre et de nickel de concentrations molaires identiques, DAVIES a déterminé des coefficients d'activité voisins ⁽⁴⁶⁾.

2 Isothermes d'adsorption

Nous constatons que l'équilibre d'adsorption cationique est très lent à s'établir puisqu'il n'est atteint qu'après un temps d'agitation de 45 minutes.

La courbe 1 figure 4 relative à la fixation du nickel en ato-

FIGURE 4



mes-gramme par gramme d'alumine en fonction de la concentration molaire à l'équilibre, présente la même allure que celle correspondante au sulfate de cuivre. Seul un léger décalage est constaté aux faibles concentrations. La hauteur du palier relative à la fixation maximum est égale à celle obtenue dans le cas du sulfate de cuivre.

Par contre la fixation de l'anion sulfate (courbe 2 - figure 4) est immédiate et constante avec le temps. La comparaison des courbes 2 figure 4 et 4 figure 2 permet de constater une indépendance de la fixation anionique vis à vis d'autres réactions superficielles. En effet la nature du cation, cuivre ou nickel en solution, ne semble jouer ni sur la cinétique ni sur l'équilibre correspondant à l'anion sulfate.

Dans le cas du sulfate de nickel, le décalage entre les deux vitesses de fixation anionique et cationique est contrôlé au pH mètre. Nous remarquons une importante montée du pH dans les solutions surnageantes pendant les quinze premières minutes. Puis à partir d'un pH maximum, se produit une baisse de pH surtout sensible pour les concentrations de 0,2 M à 0,02 M.

concentration molaire à l'équilibre	pH initial	pH après 10 mn d'agitation	pH après 45 mn d'agitation
0,34 M	4,3	5,9	5,7
0,2 M	4,6	6,4	5,4
0,01 M	5,1	6,54	5,63

L'examen du tableau montre une évolution bien moins marquée dans le cas des fortes concentrations. Ceci est en accord d'une part avec la légère diminution de la fixation cationique aux concentrations élevées, et d'autre part avec le fait qu'à pH = 5,9 la même quantité d'ions H^+ introduits provoque une diminution de pH moins importante qu'à pH = 6,4.

L'accroissement de pH s'explique par la libération des ions hydroxyles OH^- consécutive à l'adsorption d'ions sulfate en un premier temps rapide, tandis que la fixation cationique lente à s'établir ne libère des ions H^+ qu'ultérieurement. Nous n'avons pas trouvé d'ions aluminium dans les solutions surnageantes. L'acidité due à l'introduction d'ions aluminium n'est donc pas à prendre en considération.

L'égalité des quantités d'anions et de cations adsorbés est frappante comme dans le cas du sulfate de cuivre. Elle implique, soit l'existence de centres accepteurs et donneurs en quantités équivalentes, soit l'apparition d'un centre de signe contraire par induction de l'un des ions fixé.

L'alcalinité développée par fixation de l'anion sulfate ralentit la fixation de celui-ci, de même que la libération d'acidité provoque une diminution de l'échange cation-proton.

L'influence d'un lavage à l'eau permutée est indiquée par la courbe 3 figure 4 qui se place au-dessous de la courbe 1 relative au complexe initial.

Le complexe chimique superficiel obtenu par contact de l'alumine avec une solution de sulfate de nickel est remis en suspension dans une même quantité de réactif. A la suite de ce traitement on ne note aucune modification des fixations cationiques et anioniques pour des concentrations molaires à l'équilibre allant de 0,0785 à 0,235.

CHAPITRE III

ETUDE DE L'EVOLUTION DES PROPRIETES SUPERFICIELLES DE L'ALUMINE

INFLUENCE D'UN PRETRAITEMENT THERMIQUE

Cette partie de notre travail a été effectuée en collaboration avec Monsieur GERY qui étudie d'une manière plus approfondie les propriétés de ce nouveau complexe.

1 - Mode opératoire

Le traitement thermique est effectué en plaçant la poudre d'alumine dans un tube de quartz. Ce tube laboratoire est lui-même placé dans un four et relié, d'une part à un système permettant d'obtenir le vide ou une atmosphère conditionnée, d'autre part à un montage permettant l'admission d'un liquide sur l'échantillon. La température au niveau de l'alumine est contrôlée à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel relié à un potentiomètre.

La température maximum de chauffage a été limitée à 800° C de façon à ne modifier apparemment ni la structure de l'oxyde, ni sa surface spécifique (13).

2 - Résultats

Quelle que soit la nature de l'atmosphère pendant le chauffage (air, vapeur d'eau, vide, oxygène, azote, gaz carbonique) les résultats sont identiques. Après refroidissement le mode d'addition du réactif (solution de sel métallique) sous vide ou à pression atmosphérique conduit au même résultat à condition, toutefois, que la réaction ne soit pas effectuée trop longtemps après la remise à l'air.

Les différences de comportement de l'alumine sont déterminées exclusivement par le protocole de chauffage et l'hydratation ultérieure du produit avant son immersion dans le réactif.

Compte tenu de ce qui précède, les chauffages ont été effectués à l'air. La mesure de la quantité de métal chimisorbé est effectuée à partir de solutions de sels cuivriques.

Les méthodes analytiques appliquées dans ce cas sont identiques à celles qui nous ont servi dans les précédents chapitres.

a) Influence du protocole de chauffage

Après refroidissement, l'alumine est mise immédiatement en contact avec le réactif sans hydratation préalable.

Des essais de chauffage à différentes températures ont permis de déterminer un seuil de changement d'allure des phénomènes. Il se situe au-dessus de 500° C, température pour laquelle la quantité d'eau qui reste fixée sur l'alumine est très faible (inférieure à 0,2 %).

Le tableau suivant rend compte des quantités de cuivre susceptibles de se fixer après des chauffages plus ou moins prolongés à diverses températures.

température de chauffage	durée	réactif	mg Cu/g alumine avant lavage	mg Cu/g alumine après lavage
ambiante		acétate de Cu 0,0785 M	7 à 8	6 à 6,5
300° C	2 heures	—	7	6
500° C	5 heures	—	13	9,3
800° C	3 heures	—	16	15
	4 heures	—	16 à 17	15
	5 heures	—	16	15
ambiante		acétate de Cu 0,0395 M	6	
800°	3 heures	—	14	
	4 heures	—	14	
ambiante		sulfate de Cu 0,0785 M	5 à 5,5	
800° C	3 heures	—	12	

b) Influence d'une réhydratation préalable

La réhydratation est effectuée soit en abandonnant l'alumine refroidie en atmosphère humide pendant un certain temps, soit par addition d'une petite quantité d'eau liquide. Ces essais ont été réalisés à température ambiante après des chauffages de 5 heures à 800° C.

Nature du traitement hydratant effectué après chauffage	Réactif	mg Cu/g Al ₂ O ₃ avant lavage
néant	acétate de cuivre 0,0785 M	16
air saturé vapeur d'eau pendant $\frac{1}{2}$ heure	—	16
air saturé vapeur d'eau pendant 15 heures	—	9
air humide (70 %) 48 heures	—	10
2,5 ml d'eau / g Al ₂ O ₃ puis addition immédiate d'acétate de cuivre	—	10
2,5 ml d'eau / g Al ₂ O ₃ puis addition d'acétate de cuivre après 15 minutes	—	7
air humide pendant 8 jours	—	7 à 8

c) Résultats

La quantité de cuivre adsorbé après traitement thermique peut être plus de deux fois celle chimisorbable sur l'alumine de départ. L'excédent de métal fixé est difficilement hydrolysable.

La déshydratation des particules d'alumine peut seule être rendue responsable de l'excédent de cuivre chimisorbé car une réhydratation supprime ce phénomène.

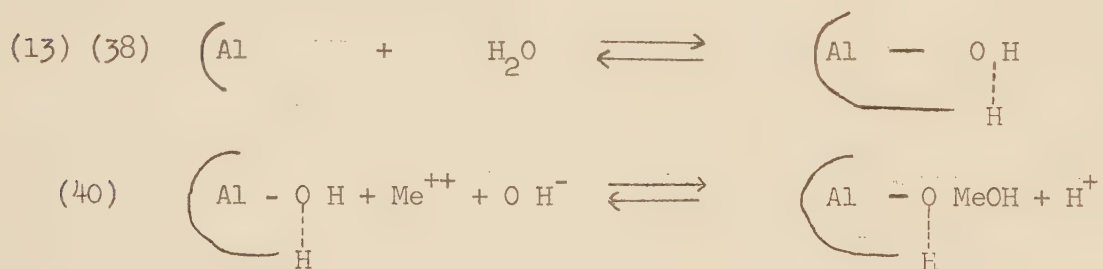
Signalons en outre que dans le cas de solutions de sulfate de cuivre, l'anion sulfate est aussi adsorbé en quantité plus importante que celle correspondant à l'alumine non chauffée.

CHAPITRE I V

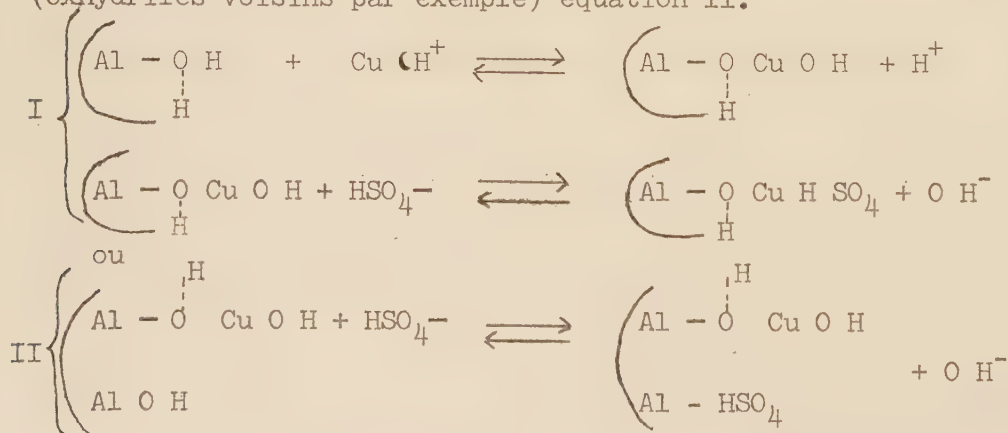
INTERPRETATION GENERALE DES RESULTATS

Les opérations de lavage à l'eau permutée effectuées sur les complexes cuivriques superficiels préparés d'une part à partir d'alumine chauffée à 800° C, d'autre part à partir du produit initial, montrent que la même quantité de complexe est hydrolysée dans les deux cas. Il semble que l'excédent de cuivre fixé après traitement thermique ne subisse donc pas l'influence dissociante d'un lavage. On peut admettre en effet que les sites actifs de l'alumine initiale ne subissent pas d'altération au cours du chauffage et des traitements ultérieurs.

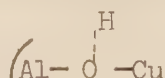
Les sites actifs "permanents" seraient produits par la réaction des centres acides de Lewis avec l'eau chimisorbée, celle-ci pouvant se fixer très rapidement à des températures inférieures à 500° C⁽¹³⁾. La solvatisation ultérieure développe l'acidité protonique, responsable de réactions avec les sels métalliques⁽¹³⁾ :



Les études de réactivités d'anions ne permettent pas de savoir si ceux-ci se fixent sur les mêmes sites (équation I) ou sur d'autres sites (oxhydriles voisins par exemple) équation II.



avec possibilité de salification intramoléculaire



En fait, en ce qui concerne la nature de l'ion en solution qui réagit avec l'alumine, seule une étude de constantes d'équilibres pourrait permettre de choisir : Cu^{++} ou $(\text{Cu OH})^+$, SO_4^{--} ou H SO_4^-

L'étude cinétique de la réaction de l'alumine avec des solutions de sulfate de nickel manifeste la coexistence de sites anioniques et cationiques.

Le schéma réactionnel responsable de la chimisorption supplémentaire du métal sur l'alumine déshydratée est plus difficile à imaginer. Il s'agit de rendre compte du fait que le complexe superficiel formé ne jouit pas des mêmes propriétés chimiques. En particulier, il ne chimisorbe pas l'eau à haute température ⁽⁴⁸⁾ et la constante correspondant à l'équilibre d'hydrolyse est très différente. On peut supposer qu'une déshydratation poussée, sans créer de variation appréciable du réseau d'alumine, conduise à une structure lacunaire d'oxyde, celle-ci serait plus lentement réhydratable à température ambiante.

On peut imaginer que la base de Lewis se fixe plus rapidement que l'eau sur les sites excédentaires de l'alumine chauffée.



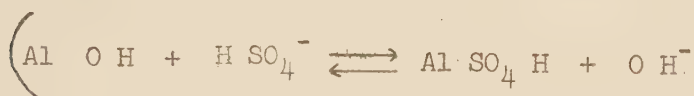
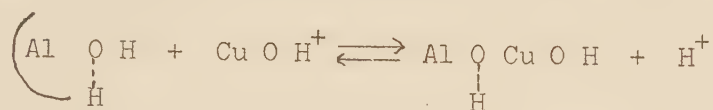
ou encore



CONCLUSION

Le but de notre étude était d'interpréter en termes de réactions électrochimiques les propriétés des surfaces d'oxyde vis à vis des "acides" et des "bases" pris dans leur sens le plus large.

Nous avons montré que la surface d'un oxyde pouvait être considérée comme un échangeur à la fois anionique et cationique. La "capacité" d'échange peut être appréciée expérimentalement en déplaçant les équilibres dans le sens convenable : augmentation du pH pour former les complexes métalliques, diminution du pH pour former les complexes anioniques selon les schémas suivants :



En fait on peut caractériser chacune des réactions superficielles par une constante d'équilibre. De telles déterminations sortaient du cadre de notre travail.

Nos résultats remettent en cause les nombreux dosages d'acidité protonique récemment proposés. En effet les résultats donnés par tous les auteurs dépendent des conditions expérimentales car les équilibres ne permettent pas une détermination directe du nombre de sites. Ils permettent par contre, au moyen de plusieurs déterminations effectuées à différentes concentrations et à température constante de calculer une constante d'équilibre K_T utilisable pour extrapoler le dosage à recouvrement total.

Nous avons pu montrer l'analogie des complexes superficiels formés par voie aqueuse avec ceux décrits par LENOIR comme résultat de la corrosion d'un métal par l'alumine divisée, en atmosphère humide⁽¹³⁾.

Enfin nous avons montré qu'une alumine pouvait être caractérisée par ses propriétés chimiques superficielles et en particulier que le solide chauffé à une température inférieure ou égale à 500° C n'évolue pas en ce qui concerne ses réactions vis à vis de solutions de sels métalliques. Les traitements thermiques à température plus élevée développent de nou-

veaux centres de chimisorption dont les propriétés sont particulières.

Ce travail permet d'appliquer au problème analytique de
'l'entraînement par les précipités' un nouveau langage, celui de 'l'électrochimie en phase hétérogène'.

- (1) G.M. SCHWAB, U.K. JOCKERS, *Angew. Chem.* 1937, 50, 546.
- (2) P.W. JACOBS, U.F.C. TOMPKINS, *Trans. Faraday Soc.* 1945, 41, 388.
- (3) G. SIEWERT, U.H. JUNGnickEL, *Z. Anorg. allg. chem.* 1943, 252, 321.
- (4) R. FRICKE, U.W. NEUGEBAUER, *Naturwiss.* 1950, 37, 427.
- (5) G. VENTURELLO, U.G. SAINTI, *Atti dell Accademia delle Science di Torino*, 1943/44, 79, 288.
- (6) AUCH, H. GRASSHOF, *Angew. Chem.* 1951, 63, 96.
- (7) R. FRICKE, U. SCHMÄH, *Z. anorg. allg. chem.* 1948, 255, 253.
- (8) G.M. SCHWAB, *Disc. Faraday Soc.* 1949, 7, 170.
- (9) J. d'ANS, U.G. HEINRICH, *Naturwiss.* 1949, 36, 317.
- (10) R. FRICKE, U.W. NEUGEBAUER, H. SCHÄFER, *Z. anorg. allg. chem.* 1953, 273, 215.
- (11) R. FRICKE, U.W. NEUGEBAUER, H. SCHÄFER, *Z. anorg. allg. chem.* 1953, 273, 227.
- (12) CUER, CAILLAT, ELSTON, JUILLET, POINTUD, PRETTRE, TEICHNER, *Bull. Soc. Chim.* 1959, 152.
- (13) J. LENOIR, Lyon 1960, thèse.
- (14) STUMPF RUSSEL, *Ind. Engng. Chem.* 1950, 42, 1398.
- (15) M. GERY, J. LENOIR, Ch. EYRAUD, *C.R.* 1962, 254, 128-129.
- (16) L. de MOURGUES, Lyon 1956, thèse.
- (17) Y. TRAMBOUZE, *C.R.* 1952, 234, 1770.
- (18) Y. TRAMBOUZE, L. de MOURGUES, M. PERRIN, *C.R.* 1953, 236, 1023.
- (19) Y. TRAMBOUZE, M. PERRIN, *C.R.* 1953, 236, 1261.
- (20) G.C. BAILEY, V.C.F. HOLM, D.M. BLACKBURN, *J. Phys. Chem.* 1958, 62, 1453.
- (21) C.L. THOMAS, *Ind. Engng. Chem.* 1949, 41, 2564.
- (22) G.A. MILLS, E.R. BOEDEKER, A.G. OBLAD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, 72, 1554.
- (23) MAEHL, *Ind. Engng Chem. Am. Ed.* 1940, 12, 24.
- (24) Y. TRAMBOUZE, *C.R.* 1951, 233, 648.
- (25) F.H. GAYER, *Ind. Engng Chem.*, 1933, 25, 1122.
- (26) C.J. PLANCK, *Anal. Chem.* 1952, 24, 1304.
- (27) W. FISCHER, A. KULLING, *Z. Elektrochem.* 1956, 60, 680 (8).
- (28) F. UMLAND, *Z. elektrokem.* 1956, 60, 689-700.
- (29) OBLAD et Coll., *Disc. Faraday Soc.* 1950, 8, 279.
- (30) M.W. TAMELE, *Disc. Faraday Soc.*, 1950, 8, 270.
- (31) ETSURO, ECHIGOYA, TADAO SHIBA, *Bull. Tokyo Inst. Technol. Ser B* 1960, 133-40
- (31 bis) ' ' ' ' ' Ibid, 1960, 141-5
- (32) SACCONI, *Disc. Faraday Soc.*, 1949, 7, 173

- (33) E.D.T.A. titrations, H.A. FLASCHKA, Ph. d Associate Professor of chemistry, Georgia Institute of Technology Atlanta Georgia p. 52 - 78 - 79.
- (34) BLUM, J. Amer. Chem. Soc. 1913, 35, 1499.
- (35) J. GAUTHIER, thèse Lyon 1958.
- (36) DOUCET - COGNIAC - C.R. 1955, 240, 968.
- (37) NAGEOTTE, thèse Lyon 1959.
- (38) Ch. EYRAUD, J. LENOIR, F. CORBET, C.R. 1959, 248, 1825.
- (39) E. KOBERSTEIN, Z. elektrokem 1960, 64, 906-19.
- (40) M. GERY, M.A. MICHOU - SAUCET, J. LENOIR, P. PIERRON, Ch. EYRAUD, C.R. 1962, 254, 688-90.
- (41) S. AHRLAND, I. GRENTHE, B. NOREN, Acta Chem Scand. 1960, 14, 1059-76.
- (42) N. LEWIS, M. RANDALL, J. Amer. Chem. Soc. 1921, 43, 1112.
- (43) B.B. OWEN CURRY, J. Amer. Chem. Soc. 1938, 60, 3074.
- (44) F. NYDAHL, Analyt. Chem. 1954, 26, 580.
- (45) Réactions en solution CHARLOT 4ème édition 1957, Paris, Masson et Cie p. 212 - 224.
- (46) C.W. DAVIES, Trans. Faraday Soc. 1927, 23, 351.
- (47) P.K. JENA, S. ADITYA, B. PRASAD, J. Indian - Chem. Soc. 1953, 30, 735-8.
- (48) M. GERY, thèse doctorat troisième cycle, sous presse.
-

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u> :
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I :	
Méthodes expérimentales	6
CHAPITRE II	12
CHAPITRE III :	
Etude de l'évolution des propriétés superficielles de l'alumine	24
CHAPITRE IV :	
Interprétation générale des résultats	27
CONCLUSION	29

Vu :

Les Membres du Jury

MM. Ch. EYRAUD

J. DREUX

S. TEICHNER

Y. TRAMBOUZE

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 16 MARS 1963

LE RECTEUR,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

